

17.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

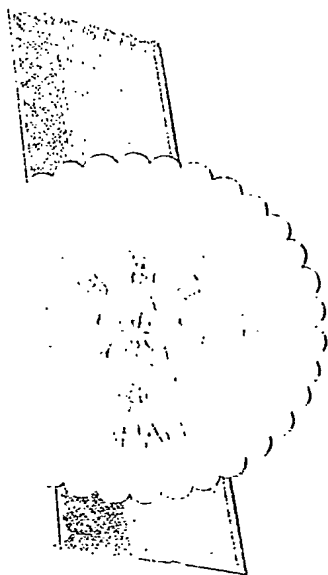
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 9 1 1 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 9 1 1 0]

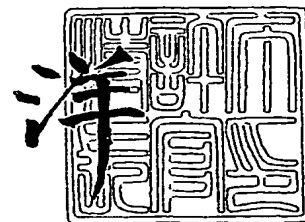
出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 1 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 K0009466
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 柴田 浩史
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 鳥井 一司
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 岩村 卓
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 入江 好夫
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
 【氏名】 大六 頼道
【特許出願人】
 【識別番号】 000004628
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
 【代表者】 柳田 浩
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100112025
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 玉井 敬憲
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117802
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 工藤 愛子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0308484

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤の製造方法であって、

前記吸水性樹脂粒子のゲル層膨潤圧 (SPGL (B)) が $35.0 \text{ (kdyne/cm}^2\text{)}$ 以上であり、かつ JIS 標準篩で測定される粒度分布が、 $850 \mu\text{m}$ 未満で $106 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の $95 \sim 100$ 重量%、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が $0.25 \sim 0.45$ 、であることを特徴とする吸水剤の製造方法。

【請求項 2】

アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤の製造方法であって、

該吸水性樹脂のゲル層膨潤圧 (SPGL (B)) が $35.0 \text{ (kdyne/cm}^2\text{)}$ 以上であり、かつ該吸水性樹脂を 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性 (SFC) が $40 (10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上まで表面架橋した後に、さらに液透過性向上剤を混合する吸水剤の製造方法。

【請求項 3】

アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤の製造方法であって、

前記架橋重合が沸騰重合であり、かつ沸騰重合させる単量体に対して水溶性連鎖移動剤 $0.001 \sim 10$ モル%を含む吸水剤の製造方法。

【請求項 4】

前記吸水性樹脂の無加圧下吸収倍率 (GV) が $28 \sim 40 \text{ (g/g)}$ であり、かつ前記吸水性樹脂のゲル層膨潤圧 (SPGL (B)) が $40.0 \text{ (kdyne/cm}^2\text{)}$ 以上である請求項 1～3 の何れか一つに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 5】

前記吸水性樹脂を 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性 (SFC) が $40 (10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上まで表面架橋したのちに、さらに液透過性向上剤を混合する請求項 1 または 3 の何れかに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 6】

前記吸水性樹脂の JIS 標準篩で測定される粒度分布が、 $850 \mu\text{m}$ 未満で $106 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の $95 \sim 100$ 重量%、粒度分布の対数標準偏差 (σ) が $0.25 \sim 0.45$ 、である、請求項 2～5 の何れか一つに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 7】

重合時の単量体に対して水溶性連鎖移動剤 $0.001 \sim 10$ モル%を含む、請求項 1、2、4、6 の何れか一つに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 8】

吸水性樹脂粒子 100 重量部あたり液透過性向上剤 $0.001 \sim 5$ 重量部をさらに混合する、請求項 1～7 の何れか一つに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 9】

前記表面架橋された吸水性樹脂粒子に液透過性向上剤を添加した際の使用液透過性向上剤 1 重量%当たりの 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性 (SFC) 増加倍率が 3.5 倍以上であることを特徴とする、請求項 1～8 の何れか一つに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 10】

前記表面架橋された吸水性樹脂粒子に液透過性向上剤を添加した、吸水剤の無加圧下吸収倍率 (GV) が $20 \sim 32 \text{ g/g}$ である、請求項 1～9 の何れか一つに記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 11】

前記表面架橋された吸水性樹脂粒子に液透過性向上剤を添加した、吸水剤の 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性 (SFC) が $80 \sim 300 (10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$

-¹)である、請求項1～10の何れか一つに記載の製造方法。

【請求項12】

前記吸水剤の加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)が22g/g以上である、請求項1～11の何れか一つに記載の製造方法。

【請求項13】

前記液透過性向上剤が無機粒子または多価金属化合物のいずれか1つ以上を含むことを特徴とする請求2、5、8、9の何れか一つに記載の製造方法。

【請求項14】

アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤であって、燐化合物を含み

無加圧下吸収倍率(GV)が20～32g/g

加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)が22g/g以上

0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(SFC)が80～300($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)

850μm未満で106μm以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差(σ)が0.25～0.45、

である特徴を有する吸水剤。

【請求項15】

吸水性樹脂粒子100重量部あたり液透過性向上剤0.001～5重量部を含む請求項14記載の吸水剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸水剤およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水、水性液体および血液を吸収し、とりわけゲル層の膨潤圧力に優れ、液体輸送能力が改善された吸水剤に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、紙おむつや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料には体液を吸収させることを目的としてパルプ等の親水性繊維とアクリル酸（塩）等を主原料とする吸水性樹脂をその構成材料とする吸収体が幅広く利用されている。近年これら紙おむつや生理用ナプキン等における衛生材料一枚あたりの吸水性樹脂の使用量や、吸水性樹脂と親水性繊維等からなる吸収体全体に対する吸水性樹脂の重量％が増加する傾向にある。つまりかさ比重の小さい親水性繊維（パルプ）を少なくし、吸水性に優れかつかさ比重の大きい吸水性樹脂を多く使用することにより、吸収体における吸水性樹脂の比率を高め、これにより吸水量を低下させることなく衛生材料の薄型化を図っている。その結果として、パルプ等の親水性繊維に代わって、吸水性樹脂は液体の輸送および分配に関する機能を荷うことも必要となり、これらの機能はひと口で液透過特性と表現することができる。

粒子状の吸水性樹脂の場合、透過性は添加された液体を粒子内ないし粒子間で輸送して、その膨潤状態の中に三次元的に分配する能力として理解されている。膨潤した吸水性樹脂のゲルでは、このプロセスはゲル粒子間の隙間を通過する毛管現象による輸送を介して生じる。膨潤した吸水性樹脂を通過しての実際の液体輸送は拡散の法則に従ったものであり、衛生用品が使用されている条件においては、液体の分配に何ら役に立たないほど著しく遅いプロセスである。ゲルの安定性が欠如するために毛管輸送のできない吸水性樹脂では、これらの材料を繊維のマトリックスに植え付けることによって粒子間の相互分離が確保され、ゲルのブロッキング現象が回避されてきた。新世代のおむつの構造では、吸水性樹脂層は液体輸送をサポートするための繊維材料を少量しか使用していないか、または全く使用していない。従って、そこに使用される吸水性樹脂は膨潤状態において十分に高い安定性をもたなければならず、そうであると膨潤ゲルは毛管空隙を十分な量で有して液体輸送が可能となる。

一般的に膨潤状態での高いゲル強度を有する吸水性樹脂を得るためには、ポリマーの架橋レベルを上げることで可能となるが、これは不可避免的に膨潤容量および保持能力の損失を招くという結果につながる。また低中和率（5～30モル％）での酸型重合の後、後中和してなる表面架橋された吸水性樹脂においてゲルの膨潤圧力を改善する方法（特許文献1（US6403700B1））が示されているが、酸性の強いポリマーを取り扱う上での安全性や工程が複雑になるなど、工業的な生産は困難であり、また、吸水性樹脂だけでできた層をおむつ構造に取り入れることが可能になるレベルまでの液体の透過性は不十分である。

また、高いゲル強度を有する吸水性樹脂を得るために、表面処理を施すことがよく知られている。これは吸水性樹脂表面のポリマー分子のカルボキシル基と反応することのできる種々の表面架橋剤や特定のポリマーを用いて処理することにより、ゲル強度が高く、圧力下での液体吸収能力が高い吸水性樹脂を得ようとするものである。これによりゲルブロッキング現象が抑制される。

これら表面処理によって、吸水性樹脂の表面を改質し、液透過性および拡散性を向上させる試みが種々なされている。特定の金属イオンで架橋した吸水性樹脂を用いる方法（特許文献2（特表2002-513043号）、（特許文献3（特表2002-513059号）、有機溶剤中のポリアミンおよびポリイミンで吸水性樹脂を改質する方法（特許文献4（W095/22356））、吸水性樹脂をポリオールと水溶液状態のカチオンを含む表面処理剤で表面処理する方法（特許文献5（W000/53644））、吸水性樹脂をポリオールを除く有機架橋化合物と水溶液状態のカチオンを含む表面処理剤で表面処理する

方法(特許文献6(W000/53664))などが知られている。これら公知の方法でゲルブロッキングは防止できるが、吸水性樹脂含有量の多いおむつ中での液透過特性、特に0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(Saline Flow Conductivity:以下SFCと略)において必ずしも十分なレベルではない。また表面架橋によるゲル強度の向上は粒子の表面近傍の架橋密度を上げているためであり、表面架橋が及ばない粒子内部の本質的なゲル強度が改善されているとは言えない。

特に、吸水性樹脂に無機化合物などを添加して、吸水性樹脂粉体の取り扱い性や保存性、或いは吸水性能を改善する試みは既に良く知られている。例えば、硫酸アルミなどの多価金属塩を吸水性樹脂とドライブレンドし、ついで結合剤(水など)と接触させて、弾性があるゲルブロッキングを起こし難い吸水性樹脂を製造する方法(特許文献7(W098/48857))、吸水性樹脂と透過性保持剤(シリカ、アルミナ、チタニア、クレイ、乳化重合物、沈殿重合物など)をVortex Mixerで混合後、Osterizer blenderなどで機械的ストレスをかける方法(特許文献8(W001/66056))、また特定のゲル強度を有する表面架橋された吸水性樹脂に立体的或いは静電的スパーサーでコートする方法(特許文献9(US20020128618A1))、高吸水性樹脂と少なくとも一部に-M1-O-M2-結合を有する2種類の金属M1、M2を含む含水酸化物の集合体からなる微粉末を含む高吸水性樹脂組成物(特許文献10(特開平10-147724))などが知られている。

これら公知の方法においては、ゲルブロッキングは防止できるがおむつ中での液拡散性能、特にSFCにおいて必ずしも十分なレベルではなく、また十分であったとしてもSFCを向上させるために必要な有機、無機粒子などの液透過性向上剤の使用量は非常に多く、かかる吸水剤の製造およびおむつの製造ラインでの粉立ちやフィルターの詰まり等のダスト問題が発生し、安全性およびコスト面からも改善の余地が残される。

【特許文献1】米国登録6403700号公報

【特許文献2】特表2002-513043号公報

【特許文献3】特表2002-513059号公報

【特許文献4】国際公開第95/22356号パンフレット

【特許文献5】国際公開第00/53644号パンフレット

【特許文献6】国際公開第00/53664号パンフレット

【特許文献7】国際公開第98/48857号パンフレット

【特許文献8】国際公開第01/66056号パンフレット

【特許文献9】米国公開2002/0128618号明細書

【特許文献10】特開平10-147724号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って本発明の目的は、上述した問題を解決し、吸水性樹脂含有量の多い薄型の衛生材料・吸収性物品に用いられるのに適した、高い吸収倍率を有し、かつ本質的なゲル安定性が高く、より高い液透過特性を有し、かつ安全性に優れた吸水剤に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

前期目的を解決するため本発明者らは鋭意検討した結果、特定の重合法により従来の重合法では不可能であった架橋レベルを上げてかつ、高い吸収倍率を有し、かつゲル層の膨潤圧力の高い吸水性樹脂が得られることを見出した。

さらに驚くべきことに本発明の製造方法により得られる後述する測定法によって規定されるゲル層膨潤圧の値が優れて、かつ特定の粒度分布に制御された、吸水性樹脂の表面を架橋してなる吸水樹脂粒子において液透過性向上剤を加えると、従来の重合方法で得られた吸水性樹脂と比較して、より高いSFCが得られることを見出した。これは同時にシリカ等の無機微粒子などを含む液透過性向上剤の使用量を低減できることを意味する。

すなわち本発明にかかる吸水剤の製造方法は、下記(1)～(3)によって達成される

(1) アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤の製造方法であって、前記吸水性樹脂のゲル層膨潤圧 (SPGL (B)) が $35.0 \text{ (kdyne/cm}^2\text{)}$ 以上であり、かつ JIS 標準篩で測定される粒度分布が、 $850 \mu\text{m}$ 未満で $106 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の $95 \sim 100$ 重量%、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \xi$) が $0.25 \sim 0.45$ 、であることを特徴とする吸水剤の製造方法。

(2) アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤の製造方法であって、該吸水性樹脂のゲル層膨潤圧 (SPGL (B)) が $35.0 \text{ (kdyne/cm}^2\text{)}$ 以上であり、かつ該吸水性樹脂を 0.69 重量% 塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性 (SFC) が $40 (10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上まで表面架橋した後に、さらに液透過性向上剤を混合する吸水剤の製造方法。

(3) アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする吸水剤の製造方法であって、前記架橋重合が沸騰重合であり、かつ沸騰重合させる単量体に対して水溶性連鎖移動剤 $0.001 \sim 10$ モル% を含む吸水剤の製造方法。

以上のように本発明ではゲル層膨潤圧の高い吸水性樹脂を得ることと、それらゲル層膨潤圧の高い吸水性樹脂を表面架橋した後、液透過性向上剤を含むことを特徴とする。

本発明におけるゲル層膨潤圧の測定は、表面架橋される前の吸水性樹脂に対して、一定容量に保たれたゲル層がさらに膨潤する際の力を測定するものである。吸水性樹脂含有量の高い薄型おむつに用いられる吸水性樹脂としては、吸水性樹脂表面を架橋することによってゲル強度の改善および表面の改質を促して、ゲルの安定性を付与し、おむつでの高い液透過特性を得ようとしているが、本質的に重要であるのは、表面架橋される前の吸水性樹脂における膨潤状態での安定性である。本発明で用いるゲル層膨潤圧の測定においてはゲル層自体が持つ膨潤時のゲルの安定性を示している。この値が従来よりも優れる本発明の吸水性樹脂を表面架橋して後、液透過性向上剤含んだ吸水剤を用いることで吸水剤の使用量が増加している薄型おむつに対して求められる、高い液透過特性が達成される。

【発明の効果】

【0005】

特定の重合方法により高度に架橋されてかつ、保持容量およびゲル層膨潤圧に優れた吸水性樹脂が得られる。さらに特定の粒度分布 ($850 \mu\text{m}$ 未満で $106 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の $95 \sim 100$ 重量%、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \xi$) が $0.25 \sim 0.45$) である吸水性樹脂に対して表面架橋を行い、液透過性向上剤を含むことで、従来にはなかった SFC に対する液透過性向上剤の寄与に優れた吸水剤を提供することができ、液透過性向上剤の使用量を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下に本発明の実施の形態について詳しく説明する。

なお、以下、本発明で吸水性樹脂とは重合、乾燥、粉碎工程を経て得られる、表面が種々の表面架橋剤を用いて架橋される前の水膨潤性架橋重合体のことを指す。また本発明で吸水剤とは、架橋剤によって表面がさらに架橋されてなる吸水性樹脂粒子を主成分とし、液透過性向上剤などの他成分を含んでも良い。表面がさらに架橋されてなる吸水性樹脂粒子の割合は吸水剤に対して、好ましくは $80 \sim 100$ 重量%、より好ましくは $90 \sim 100$ 重量%、さらに好ましくは $95 \sim 100$ 重量% である (ここで言う表面がさらに架橋されてなる吸水性樹脂粒子の含水率は 10 重量% 以下である)。

(1) 吸水性樹脂およびその重合

本発明で用いられる重合して吸水性樹脂となる単量体成分の例としては、(メタ) アクリル酸、(無水) マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ) アクリル

アミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート等の、アニオン性不飽和単量体及びその塩；メルカプタン基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体が挙げられる。これら単量体は単独で用いてもよく、適宜2種類以上を併用して用いてもよいが、得られる吸水性樹脂の性能やコストの点から、アクリル酸および／またはその塩（例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩、中でもコスト面からナトリウム塩が好ましい）を主成分として用いることが必要である。好ましくは、アクリル酸および／またはその塩が全単量体成分に対して70～100モル%、より好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%、特に好ましくは95～100モル%である。

本発明の吸水性樹脂としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、1分子中に2個以上の重合性不飽和基および／または反応性基を有する架橋剤（吸水性樹脂の内部架橋剤）、または、環状化合物であって開環反応により1分子中に2個以上の反応性基が出現する架橋剤を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチルロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンジアミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や吸水剤の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

これら内部架橋剤の使用量は前記単量体（内部架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.001～2モル%、より好ましくは0.02～1.0モル%、さらに好ましくは0.06～0.50モル%、さらに好ましくは0.10～0.50モル%、特に好ましくは0.20～0.40モル%の範囲内とされる。上記内部架橋剤の使用量が0.001モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよいが、重合前に添加することが好ましい。

本発明で用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、熱分解型開始剤（例えば、過硫酸塩：過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム；過酸化物：過酸化水素、t-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド）；アゾ化合物：アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド)や、

光分解型開始剤（例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物）等を用いることができる。コスト、残存モノマー低減能から過硫酸塩が好ましい。また、光分解型開始剤と紫外線を用いるのも好ましい方法である。より好ましくは、光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用することである。

これら重合開始剤の全使用量は、通常 0.001～2 モル%、好ましくは 0.01～0.1 モル% である。これら重合開始剤の使用量が 0.001 モル% 未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂粒子や吸水剤中の残存単量体体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が 2 モル% を超える場合には、得られる吸水性樹脂や吸水剤中の水可溶成分が増加するので好ましくない。

重合に際しては、反応系に、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子、キレート剤などを添加してもよい。これら添加剤の使用量は吸水剤 100 重量部に対して 0～10 重量部、好ましくは 0～1.0 重量部の範囲で用いられる。

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合する方法としては、特定の手法が用いられる。特開 2002-212204 号では水溶液重合において、合理的工程により、低コストで優れた品質の吸水性樹脂を得る製法が示されているが、望ましい低コストでの吸水性樹脂の製造を行う場合にはおのずとモノマー濃度は高くなり、使用架橋剤量は減少するため、ゲル層膨潤圧の低下が考えられる。本発明者らは鋭意検討した結果、重合中の最高温度が 100℃ を超えるような重合条件下における、特定のモノマー濃度領域でゲル層膨潤圧に優れた吸水性樹脂が得られることを見出した。

すなわち、本発明において重合して吸水性樹脂となる単量体成分の濃度は、30～45 重量% が好ましく、さらに好ましくは 30～40 重量%、さらに好ましくは 30～35 重量% である。30 重量% 未満では生産性が低く、45 重量% を超えると吸水性樹脂のゲル層膨潤圧が低くなる。

ゲル層膨潤圧が高くなる要因としては、該重合法を特定のモノマー濃度に適用した場合、使用架橋剤量を多く使用できる点にある。通常使用架橋剤量が増加すると液体の吸収倍率が低下するのは全くもって公知の事実であるが、本発明においては架橋剤量を多く使用しても、高い保持能力を有して、かつ高いゲル層膨潤圧の吸水性樹脂が得られる。この現象に対しての明確な理由は定かでないが、架橋剤量を多く使用してなお、高い液体保持能力を有していることから、吸水性樹脂全体がより均一でかつ液体保持に最適な架橋構造を形成しているためと推測される。

上記概念に基づき、主鎖の分子量を抑える水溶性の連鎖移動剤を併用することによって、さらに本発明の吸水性樹脂のゲル層膨潤圧は向上し、本発明の物性を更に満足する。

本発明に用いられる水溶性連鎖移動剤としては、水または水溶性エチレン性不飽和単量体に溶解するものであれば特に制限されず、チオール類、チオール酸類、2 級アルコール類、アミン類、次亜リン酸塩類、亜リン酸塩類などを挙げることができ、具体的にはメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、3-メルカプトプロピオン酸、イソプロパノール、次亜リン酸、次亜リン酸（ナトリウム）、次亜リン酸（カリウム）、次亜リン酸（カルシウム）、次亜リン酸（バリウム）、次亜リン酸（アンモニウム）、蟻酸、亜リン酸水素二ナトリウム、およびそれらの塩類（ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、アンモニウムなど）が使用され、これらの群から選ばれる 1 種または 2 種以上が用いられるが、その効果からリン化合物が好ましく、さらに亜リン酸水素二ナトリウムなどの亜リン酸塩を用いることが好ましい。

また、これら水溶性連鎖移動剤の使用量は、単量体に対して水溶性連鎖移動剤 0.001～10 モル% であり、好ましくは 0.01～5 モル%、より好ましくは 0.05～2 モル% の範囲内である。10 モル% を超える場合には、見合っただけの性能が出ずに不経済になるばかりか、水可溶成分の増加を引き起こす。さらに、連鎖移動剤の使用量が 0.001 モル% 未満の場合には、連鎖移動能が小さくゲル層膨潤圧の向上は見られない。

酸基含有単量体の中和率には、特に制限はないが、衛生用品等、人体に触れる可能性の

ある用途では、重合後の中和を必要としないこともあわせ、50～100モル%が好ましい。より好ましくは50～80モル%、より好ましくは55～78モル%、最も好ましくは60～75モル%である。

アクリル酸をアルカリで中和して用いる場合には、中和熱および/または(アクリル酸およびアルカリの)溶解熱を、単量体水溶液の昇温に有効に利用することが好ましい。好ましい実施態様では、断熱状態で中和により昇温した単量体水溶液に、架橋剤および開始剤を添加して重合開始させる。あるいは、後述するように、中和熱および/または(アクリル酸およびアルカリの)溶解熱を溶存酸素の除去に利用する。

上記単量体成分の重合方法としては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの吸収特性の観点から、上記単量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。特に好ましくは水溶液重合である。水溶液重合であれば、特に限定されるものではなく、単量体水溶液を静置状態で重合する静置重合法、攪拌装置内で重合する攪拌重合法などで本発明を実施することができる。

静置重合法ではエンドレスベルトを用いるのが好ましい。ベルトは重合熱を接材面から逃がしにくい樹脂ないしゴム製のベルトが好ましい。

攪拌重合法では、一軸攪拌機でも可能であるが、複数攪拌軸の攪拌機が好ましく用いられる。

一般にラジカル水溶液重合では、重合開始剤投入前に、不活性ガスを吹き込んだり、減圧脱気したりして、重合を阻害する溶存酸素を除去することを行うが、そのための設備、運転経費を要しているのが実状である。本発明の好ましい実施態様では、溶存酸素の除去作業を、前述した、中和熱および/または(アクリル酸およびアルカリの)溶解熱を利用し、単量体水溶液を昇温し、溶存酸素を揮散させることにより行う。その際溶存酸素を揮散させるのに十分な単量体水溶液の昇温が得られない場合には、あらかじめ混合前の各成分(単量体水溶液および/またはアルカリ水溶液および/または純水)を昇温しておくことが好ましい。

より好ましい実施態様では、単量体水溶液の原料であるアクリル酸、アルカリ水溶液、水などを、あらかじめ脱酸素することなく中和により昇温し、溶存酸素量を、単量体水溶液に対して好ましくは4ppm以下、より好ましくは2ppm以下、最も好ましくは1ppm以下にし、そのまま脱酸素作業をすることなしに重合に供することができる。

また、単量体水溶液の原料であるアクリル酸、アルカリ水溶液、水などの一部または全部をあらかじめ部分的に脱酸素しておき、中和による昇温によって、さらに脱酸素するのも好ましい。また、アクリル酸とアルカリをラインミキシング中和し、さらに重合開始剤をラインミキシングして80℃以上の高温度で重合開始する場合には、ライン中での重合開始を防ぐために、原料のアクリル酸、アルカリ水溶液、水などは前もって脱酸素しないのが好ましい。

重合は、通常、常圧下で行われるが、重合系の沸騰温度を下げるために減圧下に水を留去しながら行うのも好ましい態様である。操作の容易さ等のため、より好ましくは常圧下で行う。

単量体温度は、予め高くしておくことが好ましい。その理由は、このようにすることで、先に述べた溶存酸素の除去が容易になるからであり、かつ、次に述べる、好ましい重合開始温度が直ちに実現できるからでもある。このような単量体温度は特に限定されないが、通常50℃以上単量体水溶液の沸騰温度以下であり、好ましくは60℃以上単量体水溶液の沸騰温度以下、より好ましくは70℃以上単量体水溶液の沸騰温度以下、より好ましくは80℃以上単量体水溶液の沸騰温度以下であり、より好ましくは80℃～120℃、最も好ましくは90～110℃である。50℃未満であると、誘導期間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する。なお、重合時間とは、単量体水溶液が重合容器に入れられ、重合開始条件が整った時から、ピーク温度までの時間を指す。

重合開始温度は通常50～120℃で、好ましくは60～120℃、より好ましくは7

0~120℃以上、より好ましくは80~110℃、より好ましくは90~110℃、より好ましくは90℃~105℃、最も好ましくは90~100℃である。50℃未満であると、誘導期間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する。重合開始温度が105℃を超える場合には発泡や延伸が十分に起こらない場合がある。重合開始温度は単量体水溶液の白濁、粘度上昇などにより観測することができる。

なお、この単量体水溶液の温度を確保し、重合開始を起こさせるためには、前述したように単量体水溶液の中和熱および／または（アクリル酸およびアルカリの）溶解熱を利用することが好ましい。

本発明の特徴として単量体水溶液を沸騰重合させることがあげられる。ここで言う沸騰重合とは、重合時の最高到達温度が100℃を超えるような重合を指し、これにより本発明の吸水性樹脂（吸水剤）を得ることができる。

重合中の最高到達温度は、好ましくは100~150℃、より好ましくは100~130℃、より好ましくは100~120℃、最も好ましくは100~115℃である。100℃未満および150℃を超えると、得られる重合体（含水重合体、および吸水性樹脂粒子）の物性が低下する点で好ましくない。

本発明においては、重合開始温度と重合中の最高到達温度との差 ΔT が、好ましくは70℃以下であり、より好ましくは60℃以下、更に好ましくは50℃以下、さらに好ましくは40℃以下、さらに好ましくは30℃以下、最も好ましくは25℃以下である。 ΔT が70℃よりも大きいと、得られる重合体（含水重合体、および吸水性樹脂粒子）の物性が低下する点で好ましくない。

重合時間は特に限定されないが、好ましくは5分以下、より好ましくは3分以下、より好ましくは2分以下、さらに好ましくは1分以下である。5分を超えると、得られる重合体（含水重合体、および吸水性樹脂）の生産性が低下する点で好ましくない。

また、本発明の方法は、重合の開始時から高温で重合することが特徴であり、高性能の原因を成しているものと推察される。常圧下での重合では、重合率が40モル%では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル%でもやはり100℃以上の温度であるような重合が好ましい態様である。重合率が30モル%では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル%でもやはり100℃以上の温度であるような重合がより好ましい態様である。重合率が20モル%では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル%でもやはり100℃以上の温度であるような重合が好ましい態様である。減圧重合の場合には、やはり重合率が40モル%では既に沸騰温度になり、重合率が50モル%でもやはり沸騰温度であるような重合が好ましい態様である。重合率が30モル%では既に沸騰温度になり、重合率が50モル%でもやはり沸騰温度であるような重合が、より好ましい態様であり、重合率が20モル%では既に沸騰温度になり、重合率が50モル%でもやはり沸騰温度であるような重合が最も好ましい態様である。

このように、低い重合率で高温になるので、重合所要時間も短く、10分以下で終わるのが通例で、好ましくは5分以下である。ここで重合所要時間は、重合開始剤を添加した単量体水溶液を重合容器に入れた時から、含水重合体を重合容器から取り出すまでの時間を指す。

本発明では、重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液の固形分濃度との比（濃縮比）が、好ましくは1.10~1.50、より好ましくは1.15~1.45、さらに好ましくは1.25~1.40であるように水分を蒸発させながら重合することが望ましい。濃縮比が1.10未満では、重合熱の利用が十分とは言えない。ここで単量体水溶液の固形分とは、単量体およびその他の添加剤であり、水や溶剤は含まない。

上記の重合により得られた、含水重合体は、その固形分濃度が、好ましくは35~65重量%、より好ましくは40~60重量%、さらに好ましくは40~50重量%である。この固形分濃度が65重量%を超えると粉碎工程の負荷が大きく、物性も低下するため好ましくない。

上記の含水重合体は、細分化後、乾燥・粉碎されて、吸水性樹脂（表面処理を施す前の

吸水性樹脂)を得ることができる。

本発明により得られる含水重合体は肉挽き機(ミートチョッパー)型の解砕機等で容易に解砕できる。

上記含水重合体の粉碎物は通常乾燥される。また、乾燥は通常60~250℃、好ましくは100~220℃、より好ましくは120~200℃の範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるように選択される。

本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率は特に限定されないが、室温でも流動性を示す粒子や粉末や粒子状乾燥物凝集体であり、より好ましくは含水率が0.2~30重量%、さらに好ましくは0.3~15重量%、特に好ましくは0.5~10重量%の粉末状態である。含水率が高くなってしまうと、流動性が悪くなり製造に支障をきたすばかりか、乾燥物が粉碎できなくなったり、特定の粒度分布に制御できなくなってしまう恐れがある。

前記、吸水性樹脂の製造方法で得られた粒子状や粉末状の乾燥物凝集体は粉碎機によってさらに粉碎される。粉碎されることにより吸水性樹脂粒子が得られる。粉碎機は特に限定されないが、例えばロールミルのようなロール式粉碎機、ハンマーミルのようなハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、カッターミル、ボールミル、フラッシュミルなどが用いられる。この中でも、粒度分布を制御するためにはロールミルが好ましい。粒度分布を制御するため連続して2回以上粉碎しても良いが、好ましくは3回以上である。2回以上粉碎する場合には、それぞれの粉碎機は同じであっても違っていても良い。違う種類の粉碎機を組み合わせることも可能である。

前記、粉碎された吸水性樹脂を特定の粒度分布に制御するため、特定の目開きの篩で分級しても良い。分級機は特に限定されないが、例えば振動篩(アンバランスウェイト駆動式、共振式、振動モータ式、電磁式、円型振動式など)、面内運動篩(水平運動式、水平円一直線運動式、3次元円運動式など)、可動網式篩、強制攪拌式篩、網面振動式篩、風力篩、音波篩などが用いられ、好ましくは振動篩、面内運動篩が用いられる。本発明の吸水性樹脂を得るためには、好ましくは篩の目開きは1000 μm ~300 μm 、より好ましくは900 μm ~400 μm 、最も好ましくは710 μm ~450 μm の範囲である。これらの範囲から外れると目的の粒度分布が得られない可能性がある。

本発明の吸水性樹脂を特定の粒度分布に制御するため、さらに分級することで、特定の粒子径未満の、粒子の一部またはすべてを除去しても良い。本工程において分級機は特に限定されないが、例えば前記で例示されたものが好ましく用いられ、他には微粉型分級装置(遠心式、慣性力式など)などが用いられる。

本発明の吸水性樹脂の粒度分布は、850 μm 未満で106 μm 以上の粒子が好ましくは吸水性樹脂全体の90~100重量%、さらに好ましくは95~100重量%であり、粒度分布の対数標準偏差(σ)が0.25~0.45の範囲であることが好ましく、0.27~0.43の範囲が好ましく、0.30~0.40の範囲が最も好ましい。粒度分布の対数標準偏差(σ)が小さいほど粒度分布が狭いことを表すが、本発明の吸水剤では狭いのではなく、ある程度の広がりをもつことが重要となる。対数標準偏差(σ)が0.25未満の場合は、目的とする性能が得られないことがあるだけでなく、生産性が著しく低下してしまう。0.45を超える場合には粒度分布が広がりすぎて、目的とする性能が得られないおそれがある。

本発明の吸水性樹脂は前記の粒度分布に調整されることで液透過性の優れた本発明の吸水剤を得ることができる。

(2) 吸水性樹脂の物性および形状

以下、本発明の吸水性樹脂の物性および形状を説明する。

本発明の吸水性樹脂の形状は通常、粒子状であり、その粒度分布やその対数標準偏差は前記の範囲、すなわち、850 μm 未満で106 μm 以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差(σ)が0.25~0.45以下、さらに好ましくは前記の範囲である。

また、吸水性樹脂の無加圧下吸収倍率 (GV) は、特に限定はされないが好ましくは20~45 g/gである。GVはより好ましくは25~40 g/g。さらに好ましくは、28~40 g/gである。GVが20 g/g未満では吸収倍率が低すぎるため、吸水体などに用いられた場合十分な性能が得られない。またGVが40 g/g以上となると、ゲルの吸収倍率が高くなりすぎ、吸水性樹脂内部の本質的なゲル強度が低下するため、目的とする液透過特性が得られない恐れがある。

また、後述する測定法によって測定される吸水性樹脂のゲル層膨潤圧 (B) の値は、35.0 (kdyne/cm²) 以上が好ましく、さらに好ましくは、40.0 (kdyne/cm²) 以上である。ゲル層膨潤圧 (B) の値が35.0 (kdyne/cm²) 未満では、吸水性樹脂内部の本質的なゲル強度が低下し、該吸水性樹脂を表面架橋した後、後述する液透過性向上剤を含んでも、目的とする液透過特性が得られない恐れがある。

(3) 表面架橋

本発明で用いられる吸水剤は、好ましくは、前記方法により得られた吸水性樹脂の表面を表面架橋剤を用いて架橋処理することによって得られる。

本発明で好適に使用される表面架橋剤としては、吸水性樹脂中の官能基と反応しうる官能基 (好ましくはカルボキシル基と脱水反応またはエステル交換反応する官能基) を少なくとも2個有する化合物を例示することが出来る。吸水性樹脂中の官能基は、好ましくはアニオン性解離基であり、より好ましくはカルボキシル基である。

このような表面架橋剤としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；

エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩または有機塩 (例えばアジチニウム塩等) ；

2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；

ポリアジリジン等のアジリジン化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン、ビスオキサゾリン、ポリオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；

尿素、チオ尿素、グアニジン、ジシアンジアミド、2-オキサゾリジノン等の炭酸誘導体；

1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；

エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物 (例えばハーキュレス製カイメン (登録商標)) ；

オキセタン化合物；

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；

亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物または塩化物または硫酸塩または硝酸塩または炭酸塩等の多価金属化合物等を挙げることができる。これらの一種または複数を組み合わせて使用することができる。

また、これら表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.001～10 重量部程度であり、好ましくは 0.01～5 重量部の範囲内である。10 重量部を超える場合には、見合っただけの性能が出ずに不経済になるばかりか、残存する表面架橋剤の量が多くなるため好ましくない。さらに、表面架橋剤の使用量が 0.001 重量部未満の場合には、SFC が十分でない恐れがある。

また、表面架橋剤の反応をより加速し吸収特性をより向上するために、無機酸、有機酸等を用いても良い。これらの無機酸、有機酸としては硫酸、リン酸、塩酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グリセリンリン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、乳酸、ピルビン酸、フマル酸、プロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸、酪酸、イソ酪酸、イミジノ酢酸、リンゴ酸、イセチオン酸、シトラコン酸、アジピン酸、イタコン酸、クロトン酸、シュウ酸、サリチル酸、没食子酸、ソルビン酸、グルコン酸、p-トルエンスルホン酸等が例示される。また欧州特許第 0668080 号公報に示された無機酸、有機酸、ポリアミノ酸等を用いてもよい。これらの使用量は、吸水性樹脂の pH 等によって異なるが、吸水性樹脂 100 重量部に対して好ましくは 0～10 重量部、より好ましくは 0.1～5 重量部の範囲である。

本発明において吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、溶媒として水を用いることが好ましい。水の使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂の固形分 100 重量部に対して、0 を超え、20 重量部以下が好ましく、0.5～10 重量部の範囲内がより好ましく、0.5～5 重量部の範囲内がさらに好ましい。

また、吸水性樹脂と表面架橋剤とをより均一に混合するため、非架橋性の水溶性無機塩基類（好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、および、アンモニアあるいはその水酸化物）や、非還元性アルカリ金属塩 pH 緩衝剤（好ましくは炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩等）を、吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際に共存させても良い。これらの使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂の固形分 100 重量部に対して 0.005～10 重量部の範囲内が好ましく、0.05～5 重量部の範囲内がより好ましい。

そして、吸水性樹脂に表面架橋剤を混合する際、例えば、上記の親水性有機溶媒中に吸水性樹脂を分散させた後、表面架橋剤を添加してもよいが、必要に応じて水および／または親水性有機溶媒に溶解あるいは分散させた表面架橋剤を、攪拌下に、吸水性樹脂に直接、噴霧若しくは滴下して添加する方法が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に不溶な無機微粒子粉末や、水溶性の多価金属類や、界面活性剤等を共存させてもよい。

吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押し出し機等が好適である。

本発明で加熱処理を行う場合、処理時間は、1～180 分が好ましく、3～120 分がより好ましく、5～100 分がさらに好ましい。処理温度は 60～250℃の範囲が好ましく、100～210℃の範囲がより好ましく、120～200℃の範囲がさらに好ましい。加熱温度が 60℃未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、目的とする吸水剤が得られなくなる恐れがある。また処理温度が 250℃を越えると、得られる吸水剤がダメージを受け、水可溶成分の増加など物性が低下することがある。

前記の加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。加熱処理にかえて本発明において光照射処理を行う場合には、紫外線を照射することが好ましく、また、光重合開始剤を使用することができる。

上記の本発明に係る吸水剤の製造方法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、金属石鹸、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエチレンイミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を添加する等、吸水剤や吸水性樹脂に種々の機能を付与する工程を含んでいてもよい。これら添加剤の使用量は吸水剤 100 重量部に対して 0～10 重量、好ましくは 0～1 重量部の範囲で用いられる。

(4) 液透過性向上剤

本発明で言う液透過性向上剤とは、表面が架橋処理されてなる吸水性樹脂粒子と液透過性向上剤が混合されることによって得られる吸水剤の SFC が、添加されない吸水性樹脂粒子の SFC に比べて $1(10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、好ましくは $5(10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上向上する物質を示す。

液透過性向上剤の添加は表面処理の前、中、後のいつに行っても良い。液透過性向上剤はスパーサー的な役割またはイオンの表面架橋効果などにより、膨潤した吸水性樹脂粒子間の隙間を広げ、液透過性を向上させる効果がある。本発明で使用される液透過性向上剤は、例えば、無機化合物や多価金属塩が挙げられ、水不溶性の無機微粒子や水溶性の多価金属塩などが好ましく用いられる。本発明で使用される液透過性向上剤が無機微粒子の場合、その粒子径は取扱い性や添加効果の点から、 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。前記粒子径は、1 次粒子の粒子径である場合と 2 次粒子（造粒物、凝集体）の粒子径である場合の両方の場合を含む。非凝集体（1 次粒子）のシリカやアルミナなどのように粒子の硬度が高く、衝撃力で容易に壊れない化合物の粒子を使用する場合は、凝集体や造粒物の 1 次粒子の粒子径は好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。

これら本発明で使用する液透過性向上剤の具体例としては、例えば、タルク、カオリン、フラー土、ベントナイト、活性白土、重晶石、天然アスファルト、ストロンチウム鉱石、イルメナイト、パーライトなどの鉱産物；硫酸アルミニウム 14～18 水塩（または無水物）、硫酸カリウムアルミニウム 12 水塩、硫酸ナトリウムアルミニウム 12 水塩、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物類；その他の多価金属塩類；親水性のアモルファスシリカ（例、乾式法：トクヤマ社 Reolosil QS-20、沈殿法：DEGUSSA 社 Sipernat 22 S, Sipernat 2200）類；酸化ケイ素・酸化アルミ・酸化マグネシウム複合体（例、ENGELHARD 社 Attagel #50）、酸化ケイ素・酸化アルミニウム複合体、酸化ケイ素・酸化マグネシウム複合体などの酸化物複合体類、を挙げる事が出来る。また、米国特許第 5164459 号公報、欧州特許第 761241 号公報などに例示されたものも使用可能である。これらの粒子の中から親水性の粒子（例えば、硫酸アルミニウム 14～18 水塩や親水性のアモルファスシリカ）を選択して使用するのが好ましいが、粒子の親水性が低い場合は、粒子表面を親水性化合物で処理して親水化したものを使用すれば良い。これらのものを単独で用いても良いし、2 種以上使用してもよい。

本発明で使用する液透過性向上剤の混合方法としては、水溶液として混合する方法やスラリー状として混合する方法、粉体として混合する方法などで混合されるが、好ましくは粉体として混合する方法である。また、吸水性樹脂粒子に対する添加量は 0.01～5 重量%が好ましく、0.05～3 重量%がより好ましい。添加量が 10 重量%より多くなると吸水倍率の低下を招き、0.01 重量%より少ないと添加の効果が得られなくなる恐れ

がある。また、添加量を変えることで、吸水剤の液透過性を調整することが可能である。

吸水性樹脂および吸水剤と液透過性向上剤の混合装置は、特に大きな混合力を備えている必要はなく、例えば、解砕機や篩機などで混合されても良い。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュュー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュュー型押出機、スタティックミキサー等が好適である。また、添加の時期は前記製法において、吸水剤が得られる前、製造中、製造後のいずれでも良いが、好ましくは表面架橋後である。

(5) 吸水剤の物性および形状

以下、本発明の吸水剤の物性および形状をさらに説明する。

本発明の吸水剤の形状は通常、粒子状であり、その粒度分布やその対数標準偏差は前記の範囲、すなわち、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差(σ)が0.25~0.45、さらに好ましくは前記の範囲である。

また、吸水剤の無加圧下吸収倍率(GV)は、好ましくは $20\sim32\text{g/g}$ である。GVはより好ましくは $22\sim30\text{g/g}$ 。さらに好ましくは、 $25\sim29\text{g/g}$ である。GVが 20g/g 未満では吸収倍率が低すぎるため、吸水体などに用いられた場合、十分な性能が得られない。またGVが 32g/g 以上となると、ゲルの吸収倍率が高くなりすぎ、ゲル強度が低下するため、液透過性向上剤による液透過性(SFC)の向上が十分でなく、目的とする性能が得られない恐れがある。

さらに、吸水剤は、好ましくは、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(SFC)が $80\sim300(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$ である。SFCはより好ましくは $100\sim250(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$ 、さらに好ましくは $100\sim200(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$ である。SFCが80未満あると、吸水体として使用した場合、液透過性や拡散性が十分でない恐れがある。

またさらに、前記吸水剤の加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)が 22g/g 以上である。より好ましくはAAP0.7psiが 23g/g 以上である。

22g/g 未満であると加圧下の吸水倍率が低く、吸水体として使用した場合、加圧下での液吸収容量が十分でない恐れがある。

すなわち、本発明は、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする単量体を架橋重合して得られた吸水性樹脂をさらに表面架橋した吸水性樹脂粒子を主成分とする粒子状吸水剤であって、

無下吸収倍率(GV)が $20\sim32\text{g/g}$

加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)が 22g/g 以上

0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(SFC)が $80\sim300(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$

$850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差(σ)が0.25~0.45

の吸水剤を与える。かかる新規な吸水剤は好ましくは連鎖移動剤、さらには燐化合物を重合体内部に含む。

燐化合物の含有量はその使用量にもよるが、好ましくは吸水剤中に燐元素として10ppm~1重量%、さらに好ましくは $20\sim5000\text{ppm}$ 、さらに好ましくは $30\sim4000\text{ppm}$ 、特に好ましくは $50\sim3000\text{ppm}$ である。燐化合物の含有量が燐元素として1重量%を超えると、水溶性の可溶成分が増加し得られる吸水剤の物性が低下するため好ましくない。また10ppm未満では連鎖移動能が低く目的の吸水剤が得にくい場合もある。

さらに、これら吸水剤は好ましくは、吸水性樹脂粒子100重量部あたり液透過性向上剤0.001~5重量部を含む。かかる液透過性向上剤を含む本発明の吸水剤は、好ましくは、使用液透過性向上剤1重量%当たりの0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(SFC)増加倍率(Increasing Rate of SFC/以下IRS)が3.5倍以上である。

増加倍率 (IRS) はより好ましくは 4.0 倍以上。さらに好ましくは 6.0 倍以上、さらに好ましくは 8.0 倍以上である。IRS が 3.5 倍未満では、高い液透過性を得るために必要な無機微粒子などの液透過性向上剤の使用量が増加する点で好ましくない。

また、本発明に用いることのできる吸水剤としては、吸水剤中の水可溶成分 (吸水性樹脂の架橋重合時に副生する水溶性高分子成分) の量は特に限定されないが、好ましくは 0 ~ 15 重量%、より好ましくは 13 重量%以下、最も好ましくは 10 重量%以下のものが用いられる。

本発明において水可溶成分が 15 重量%を超えると、発明の効果が得られないおそれがあるばかりか、吸水体として使用した場合の性能を低下させるおそれもある。また、安全性の観点からも好ましくない。性能低下の原因としては、吸水剤が吸水し膨潤した時に、吸水剤内部の高分子成分が溶出し、それによって液の透過が阻害されることが挙げられる。未架橋の高分子成分は、吸水剤粒子表面を液が流れる際に抵抗となっていると考えられる。

(5) 吸水剤の用途

本発明の吸水剤は好ましくは、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に使用される。吸水剤は繊維材料と複合化されシート化されるなどして吸水体とされる。吸水体中で本発明の吸水剤は 10 重量%以上、さらには 20 重量%以上の高濃度で使用される。かかる吸水体は、液体透過性のトップシート、および、液体に対して不透過性のバックシート、の間に配置された構成で使用されることが好ましい。吸水体は二層以上であっても良いし、パルプ層などとともに用いても良い。

本発明の吸水剤が衛生材料に用いられる場合、表面架橋された吸水性樹脂に液透過性向上剤が添加されていることで、水性液に対する拡散性に優れ、また表面架橋される前の吸水性樹脂のゲル層膨潤圧に優れるために、膨潤後のゲルブロッキングを起こし難く、おむつなどの吸水体中に高濃度で使用した場合においても、2 回目以降の尿や体液が吸水体表面で行き場を失うことなく吸水体の内部に拡散することが出来、内部の吸水性樹脂に尿や体液を分配することができる。

更に本発明の吸水性樹脂を表面架橋してなる吸水性樹脂粒子においては液透過性向上剤の添加量に対する SFC の向上倍率に優れ、所望の液透過性を得る場合、その添加量を従来よりも削減することができる。これにより、製造ライン中での粉立ちや排気口の詰まりを防止し、また無機微粒子等の使用量を削減できるため、高い液透過特性を有し、かつ安全性に優れた吸水性樹脂を提供することができる。

【実施例】

【0007】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。吸水性樹脂または吸水剤の諸性能は、以下の方法で測定した。下記の測定は室温 (25℃)、湿度 50 RH% の条件下で行われた。

(1) 無加圧下吸収倍率 (0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下で 30 分の吸収倍率 [Gel Volume; GV])

吸水性樹脂または、吸水剤 0.20 g を不織布製の袋 (85 mm × 60 mm) に均一に入れてシールした後、室温で大過剰 (通常 500 ml 程度) の 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液中に浸漬した (吸水性樹脂粒子の GV を測定する場合には、300 ~ 500 μm に分級したものを使用する。該当する粒度範囲が存在しないサンプルの場合には、分級せずにそのままの粒度で測定に用いる)。30 分後に袋を引き上げ、遠心分離機 (株式会社コクサン社製、遠心機: 型式 H-122) を用いて edana ABSORBENCY II 441.1-99 に記載の遠心力で 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂あるいは吸水剤を用いずに行い、その時の重量 W0 (g) を測定した。そして、これら W1、W0 から、次式に従って無加圧下吸収倍率 (g/g) を算出した。

無加圧下吸収倍率 (g/g) = (W1 (g) - W0 (g)) / (吸水性樹脂または吸水剤の重量 (g)) - 1

(2) 加圧下吸収倍率 (0.90重量%塩化ナトリウム水溶液に対する4.83kPaで60分の加圧下吸収倍率/AAP)

内径60mmのプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製400メッシュの金網(目の大きさ $38\mu\text{m}$)を融着させ、室温(20~25℃)、湿度50RH%の条件下で、該網上に吸水剤0.90gを均一に散布し、その上に、吸水剤に対して4.83kPa(0.7psi)の荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との隙間が生じず、かつ上下の動きが妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置し、この測定装置一式の重量 W_a (g)を測定した。

直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルター(株式会社相互理化学硝子製作所社製、細孔直径:100~120 μm)を置き、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液(20~25℃)をガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。その上に、直径90mmの濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社、品名:(JIS P 3801、No. 2)、厚さ0.26mm、保留粒子径5 μm)を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させた。1時間後、測定装置一式を持ち上げ、その重量 W_b (g)を測定した。そして、 W_a 、 W_b から、下記の式に従って加圧下吸収倍率(g/g)を算出した。

加圧下吸収倍率(g/g)

$$= (W_a(g) - W_b(g)) / \text{吸水剤の重量}(g)$$

(3) 重量平均粒子径(D50)および対数標準偏差($\sigma\%$)

吸水性樹脂または吸水剤を目開き850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm 、45 μm などのJIS標準ふるい(2003年9月現在、入手可能なもの)で篩い分けし、残留百分率Rを対数確率紙にプロットした。これにより、 $R=50$ 重量%に相当する粒径を重量平均粒子径(D50)として読み取った。また、対数標準偏差($\sigma\%$)は下記の式で表され、 $\sigma\%$ の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

$$\sigma\% = 0.5 \times \ln(X2/X1)$$

($X1$ は $R=84.1\%$ 、 $X2$ は 15.9% の時のそれぞれの粒径)

重量平均粒子径(D50)および対数標準偏差($\sigma\%$)を測定する際の分級方法は、吸水性樹脂または吸水剤10.0gを、室温(20~25℃)、湿度50RH%の条件下で、目開き850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm 、45 μm のJIS標準ふるい(THE IIDA TESTING SIEVE:径8cm)に仕込み、振動分級器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER. No. 0501)により、5分間、分級を行った。

(4) 0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(SFC)

0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性(SFC)は吸水剤の膨潤時の液透過性を示す値である。SFCの値が大きいほど高い液透過性を有することを示している。

特表平9-509591の食塩水流れ誘導性(SFC)試験に準じて行った。

図1に示す装置を用い、容器40に均一に入れた吸水剤(0.900g)を人工尿(1)中で0.3psi(2.07kPa)の加圧下、60分間膨潤させ、ゲル44のゲル層の高さを記録し、次に0.3psi(2.07kPa)の加圧下、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33を、一定の静水圧でタンク31から膨潤したゲル層を通液させる。このSFC試験は室温(20~25℃)で行った。コンピューターと天秤を用い、時間の関数として20秒間隔でゲル層を通過する液体量を10分間記録する。膨潤したゲル44(の主に粒子間)を通過する流速 F_s (T)は増加重量(g)を増加時間(s)で割ることによりg/sの単位で決定する。一定の静水圧と安定した流速が得られた時間を T_s とし、 T_s と10分間の間に得たデータだけを流速計算に使用して、 T_s と10分間の間に得た流速を使用して F_s ($T=0$)の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算する。 F_s ($T=0$)は F_s (T)対時間の最小2乗法の結果を $T=0$ に外挿することにより計算される。

0.69重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / (\rho \times A \times \Delta P)$$

$$= (F_s(t=0) \times L_0) / 139506$$

ここで、

$F_s(t=0)$: g/sで表した流速

L_0 : cmで表したゲル層の高さ

ρ : NaCl溶液の密度 (1.003 g/cm³)

A : セル41中のゲル層上側の面積 (28.27 cm²)

ΔP : ゲル層にかかる静水圧 (4920 dyne/cm²)

およびSFC値の単位は (10⁻⁷ · cm³ · s · g⁻¹) である。

図1に示す装置としては、タンク31には、ガラス管32が挿入されており、ガラス管32の下端は、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33をセル41中の膨潤ゲル44の底部から、5 cm上の高さに維持できるように配置した。タンク31中の0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33は、コック付きL字管34を通じてセル41へ供給された。セル41の下には、通過した液を補集する容器48が配置されており、補集容器48は上皿天秤49の上に設置されていた。セル41の内径は6 cmであり、下部の底面にはNo. 400ステンレス製金網 (目開き38 μm) 42が設置されていた。ピストン46の下部には液が通過するのに十分な穴47があり、底部には吸水剤あるいはその膨潤ゲルが、穴47へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター45が取り付けられてあった。セル41は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製の金網43の上に設置した。

人工尿 (1) は、塩化カルシウムの2水和物0.25 g、塩化カリウム2.0 g、塩化マグネシウムの6水和物0.50 g、硫酸ナトリウム2.0 g、りん酸2水素アンモニウム0.85 g、りん酸水素2アンモニウム0.15 g、および、純水994.25 gを加えたものを用いた。

(5) ゲル層膨潤圧 (Swelling Pressure of Gel Layer; SPGL)

図2に示したような構造の測定装置 (Accuforce Cadnet Force Gage X5931C (デジタルフォースゲージ)、AMETEK社製) を用い、次の方法により測定した。300~500 μmに分級した吸水性樹脂 (a) 0.358 gをFISHER ELECTRO-PHOTOMETER用セル (b) に入れ、25℃に調温された前記人工尿 (1) (c) 10 gを上記セル (b) に投入した (測定する吸水性樹脂の粒度に関して、該当する粒度範囲が存在しないサンプルの場合には、分級せずにそのままの粒度で測定に用いる)。すぐさま、ポリエチレン製落とし蓋 (d) を浮かべ、その落とし蓋 (d) に直径20 mmの円形プレートに有する荷重測定支持棒 (e) が重なるよう昇降レバーおよび調節つまみにより調整した。次に人工尿 (c) 10 gをさらに加え、膨潤した吸水性樹脂のゲル層が落とし蓋 (d) に到達した後、30分間測定を行った。SPGLの算出に用いる測定値としては30分間の測定における最大値を採用した。次式に従ってSPGL (A) の算出を行った。

$$\text{SPGL (A) [kdyne/cm}^2\text{]} = \text{Force Gage測定値 [g]} \times 981[\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}] / 3.14[\text{cm}^2] / 1000$$

ここで、SPGL (A) の値は上記算出式により、測定された値 (荷重 [g]) を単位面積当たりの力として変換したものである。SPGL (A) の値は図3に示されるように測定に用いたサンプルの無加圧下吸収倍率 (GV) の値に大きく依存する。従って、測定する吸水性樹脂のGVが異なればこの値を用いて優劣を簡単に判断することはできない。そこで図3より実験的に求められたGVとSPGL (A) との関係式 (近似式) を用いて同一GVでのSPGLの比較を行った (図3のデータは後述する比較例1と同様の重合方法を用い、モノマー濃度39重量%、中和率71.3モル%で架橋剤量のみ0.02~0.20まで変化させて重合を行った結果得られた吸水性樹脂に対する測定値である (表4))。次式の換算式を用い、GV = 40 [g/g]での換算値、SPGL (B) を算出した。

$$\text{SPGL (B) [kdyne/cm}^2\text{]} = 201.35 \times e^{(\ln(\text{SPGL (A) / 201.35}) / \text{GV} \times 40)}$$

ここで $\ln(\text{SPGL (A) / 201.35})$ は (SPGL (A) / 201.35) の自然対数を表す。

以下実施例で示されるSPGLの値は全てGV = 40 [g/g]での換算値 (SPGL (B)) として示

す。

(6) 可溶分(水可溶成分)量

250 ml 容量の蓋付きプラスチック容器に 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液 184.3 g を測り取り、その水溶液中に吸水性樹脂または吸水剤 1.00 g を加え 16 時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙 1 枚 (ADVANTEC 東洋株式会社、品名: (JIS P 3801、No. 2)、厚さ 0.26 mm、保留粒子径 $5\ \mu\text{m}$) を用いて濾過することにより得られた濾液の 50.0 g を測り取り測定溶液とした。

はじめに 0.90 重量%塩化ナトリウム水溶液だけを、まず、0.1 N の NaOH 水溶液で pH 10 まで滴定を行い、その後、0.1 N の HCl 水溶液で pH 2.7 まで滴定して空滴定量 ($[b\text{NaOH}] \text{ ml}$ 、 $[b\text{HCl}] \text{ ml}$) を得た。

同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量 ($[\text{NaOH}] \text{ ml}$ 、 $[\text{HCl}] \text{ ml}$) を求めた。

例えば既知量のアクリル酸とそのナトリウム塩の重合体からなる吸水性樹脂または吸水剤の場合、そのモノマーの平均分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量を以下の計算式により算出することができる。中和率(モル比)が未知量の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量を算出する。

可溶分(重量%) = $0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [b\text{HCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$

中和率(mol%) = $(1 - ([\text{NaOH}] - [b\text{NaOH}]) / ([\text{HCl}] - [b\text{HCl}])) \times 100$

ただし、平均分子量 = $72.06 \times (1 - \text{中和率} / 100) + 94.04 \times \text{中和率} / 100$

(7) 使用液透過性向上剤 1 重量%当たりの SFC 増加倍率 (Increasing Rate of SFC; IRS)

液透過性向上剤を添加する前の表面が架橋された吸水性樹脂粒子の SFC (A) と、液透過性向上剤を加えた後の吸水剤の SFC (B) を測定し、以下の計算式より算出した。

使用液透過性向上剤 1 重量%当たりの SFC 増加倍率 = $(\text{SFC (B)} - \text{SFC (A)}) / (\text{SFC (A)}) / (\text{使用した液透過性向上剤の重量\%})$

(8) 含水重合体の固形分濃度の測定

重合器から取りだされた含水重合体の一部を少量切り取って素早く冷やし、はさみで素早く細分化した含水重合体 5 g を内径 50 mm のシャーレに取り、180℃静置乾燥機中で 12 時間乾燥して算出した。

固形分濃度(重量%) = $\text{乾燥後の含水重合体重量 (g)} / \text{乾燥前の含水重合体重量 (g)} \times 100$

(9) 濃縮比の算出

重合により生成する含水重合体の固形分濃度と単量体水溶液中の固形分濃度との比(濃縮比)である。ここで、単量体水溶液中の固形分とは、単量体およびその他の添加剤であり、水や溶剤は含まない。例えば、単量体水溶液中の固形分濃度が 40 重量%で、生成する含水重合体の固形分濃度が 48 重量%の場合、濃縮比 = $48 / 40 = 1.20$ となる。

(a) 重合および表面処理

(実施例 1)

断熱材である発泡スチロールで覆われた、内径 80 mm、容量 1 リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸 173.0 g、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量 523) 2.5 g、およびジエチレントリアミン 5 酢酸・5 ナトリウム 0.01 g を混合した溶液 (A) と、48.5 重量% NaOH 水溶液 138.6 g と 50℃に調温したイオン交換水 276.2 g を混合した溶液 (B) を、マグネチックスターラーで攪拌しながら (A) に (B) を開放系で一気に加え混合した。中和熱と溶解熱で液温が約 100℃まで上昇した単量体水溶液(単量体濃度 35 重量%、中和率 70 モル%が得られた。さらに、この単量体水溶液に 3 重量%の過硫酸ナトリウム水溶液 9.6 g を加え、数秒攪拌した後すぐ

に、ホットプレート (NEO HOTPLATE H1-1000 (株) 井内盛栄堂製) により表面温度を100℃まで加熱された、内面にテフロン (登録商標) を貼り付けた底面250×250mmのステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面250×250mm、上面640×640mm、高さ50mmであり、中心断面が台形で、上面が開放されている。

単量体水溶液がバットに注がれて間もなく重合は開始した。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後、底面よりもやや大きなサイズにまで収縮した。この膨張収縮は約1分以内に終了し、4分間重合容器中に保持した後、含水重合体を取り出した。

得られた含水重合体をダイス径9.5mmのミートチョッパー (ROYAL MEAT CHOPPER VR400K飯塚工業株式会社製) により粉碎し、細分化された含水重合体を得た。

この細分化された含水重合体を50メッシュの金網上に広げ、180℃で40min間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き600 μ mのJIS標準篩で分級することにより、重量平均粒径323 μ m、対数標準偏差 (σ) 0.36の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂のGVは34.0g/g、ゲル層膨潤圧は37.6kdyne/cm²であった。その他の諸物性を表1、2に示した。

得られた吸水性樹脂100重量部に1, 4-ブタンジオール0.3重量部、プロピレングリコール0.6重量部、純水3重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を195℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600 μ mのJIS標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (1) の諸物性を表1に示した。

(実施例2)

実施例1に記載の方法においてポリエチレングリコールジアクリレート 0.25モル%に変更した以外は同様の操作を行い、重量平均粒子径328 μ m、対数標準偏差 (σ) 0.36の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂のGVは30.2g/g、ゲル層膨潤圧は41.4kdyne/cm²であった。その他の諸物性を表1、2に示した。

(実施例2-1)

実施例1と同様の条件で表面架橋を行い、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (2-1) の諸物性を表1に示した。

(実施例2-2)

実施例2で得られた吸水性樹脂100重量部に1, 4-ブタンジオール0.3重量部、プロピレングリコール0.6重量部、純水3重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を195℃で35分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600 μ mのJIS標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (2-2) の諸物性を表1に示した。

(実施例3)

断熱材である発泡スチロールで覆われた内径80mm、容量1リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸192.2g、ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量523) 2.79g、およびジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.01gを混合した溶液 (A) と、48.5重量%NaOH水溶液156.8gと40℃に調温したイオン交換水239.3gを混合した溶液 (B) を、マグネチックスターラーで攪拌しながら (A) に (B) を開放系で一気に加え混合した。中和熱と溶解熱で液温が約100℃まで上昇した単量体水溶液 (単量体濃度39重量%、中和率71.3モル%が得られた。さらに、この単量体水溶液に3重量%の過硫酸ナトリウム水溶液8.89gを加え、数秒攪拌した後すぐに、ホットプレート (NEO HOTPLATE H1-1000 (株) 井内盛栄堂製) により表面温度を100℃まで加熱された、内面にテフロン (登録商標) を貼り付けた底面250×250mmのステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。

単量体水溶液がバットに注がれて間もなく重合は開始した。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後、底面よりもやや大きなサイズにまで収縮した。

この膨張収縮は約 1 分以内に終了し、3 分間重合容器中に保持した後、含水重合体を取り出した。

この細分化された含水重合体を 50 メッシュの金網上に広げ、180℃で 40 min 間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 600 μm の JIS 標準篩で分級することにより、重量平均粒子径 325 μm 、対数標準偏差 (σ) 0.35 の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の GV は 31.4 g/g、ゲル層膨潤圧は 40.1 kdyne/cm² であった。その他の諸物性を表 1、2 に示した。

得られた吸水性樹脂粒子 100 重量部にエチレンカーボネート 0.4 重量部、プロピレングリコール 1 重量部、純水 3 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 190℃で 35 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (3) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 4)

断熱材である発泡スチロールで覆われた内径 80 mm、容量 1 リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸 259.6 g、ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 523) 2.26 g、およびジエチレントリアミン 5 酢酸・5 ナトリウム 0.01 g を混合した溶液 (A) と、48.5 重量% NaOH 水溶液 208.0 g と 25℃に調温したイオン交換水 223.0 g を混合した溶液 (B) を、マグネチックスターラーで攪拌しながら (A) に (B) を開放系で一気に加え混合した。中和熱と溶解熱で液温が約 100℃まで上昇した単量体水溶液 (単量体濃度 45 重量%、中和率 70 モル% が得られた。さらに、この単量体水溶液に 5 重量% の過硫酸ナトリウム水溶液 7.2 g を加え、数秒攪拌した後すぐに、ホットプレート (NEO HOTPLATE H1-1000 (株) 井内盛栄堂製) により表面温度を 100℃まで加熱された、内面にテフロン (登録商標) を貼り付けた底面 250×250 mm のステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面 250×250 mm、上面 640×640 mm、高さ 50 mm であり、中心断面が台形で、上面が開放されている。

単量体水溶液がバットに注がれて間もなく重合は開始した。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後、底面よりもやや大きなサイズにまで収縮した。この膨張収縮は約 1 分以内に終了し、3 分間重合容器中に保持した後、含水重合体を取り出した。

この細分化された含水重合体を 50 メッシュの金網上に広げ、190℃で 40 min 間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 600 μm の JIS 標準篩で分級することにより、重量平均粒子径 312 μm 、対数標準偏差 (σ) 0.40 の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の GV は 32.4 g/g、ゲル層膨潤圧は 35.2 kdyne/cm² であった。その他の諸物性を表 1、2 に示した。

得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1,4-ブタンジオール 0.6 重量部、プロピレングリコール 0.8 重量部、純水 3.8 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 190℃で 50 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (4) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 5)

断熱材である発泡スチロールで覆われた、内径 80 mm、容量 1 リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸 214.7 g、ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 523) 3.12 g、および 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 0.03 g さらにジエチレントリアミン 5 酢酸・5 ナトリウム 0.01 g、さらにポリプロピレングリコール (分子量 6000) 2.63 g を混合した溶液 (A) と、48.5 重量% NaOH 水溶液 179.4 g と 40℃に調温したイオン交換水 338.3 g を混合した溶液 (B) を、マグネチックスターラーで攪拌しながら (A) に (B) を開放系で一気に加え混合した。中和熱と溶解熱で液温が約 100℃まで上昇した単量体水溶液 (単量体濃度 35 重量%、中和率 73.0 モル% が得られた。さらに、この単量体水溶液に 3 重

量%の過硫酸ナトリウム水溶液 11.9 g を加え、数秒攪拌した後すぐに、ホットプレート (NEO HOTPLATE H1-1000 (株) 井内盛栄堂製) により表面温度を 100℃まで加熱された、内面にテフロン (登録商標) を貼り付けた底面 250×250 mm のステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。

単量体水溶液がバットに注がれると同時にブラックライト水銀ランプ (ピーク波長 352 nm、型式 H400BL、投光器 MT-420 内に装着、ランプ・投光器ともに (株) 東芝ライテック社製) で紫外線照射を行い重合を開始させた。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後、底面よりもやや大きなサイズにまで収縮した。この膨張収縮は約 1 分以内に終了し、3 分間重合容器中に保持した後、含水重合体を取り出した。

この細分化された含水重合体を 50 メッシュの金網上に広げ、180℃で 40 min 間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 600 μm の JIS 標準篩で分級することにより、重量平均粒径 327 μm 、対数標準偏差 (σ) 0.34 の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の GV は 34 g/g、ゲル層膨潤圧は 35.7 kdyne/cm² であった。その他の諸物性を表 1、2 に示した。

得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1, 4-ブタンジオール 0.3 重量部、プロピレングリコール 0.6 重量部、純水 3 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 200℃で 30 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (5) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 6)

断熱材である発泡スチロールで覆われた、内径 80 mm、容量 1 リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸 172.5 g、ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 523) 3.5 g、およびジエチレントリアミン 5 酢酸・5 ナトリウム 0.01 g、さらに亜りん酸水素二ナトリウム・五水和物 0.31 g を混合した溶液 (A) と、48.5 重量% NaOH 水溶液 140.8 g と 50℃に加熱したイオン交換水 273.4 g を混合した溶液 (B) を、マグネチックスターラーで攪拌しながら (A) に (B) を開放系で一気に加え混合した。中和熱と溶解熱で液温が約 100℃まで上昇した単量体水溶液 (単量体濃度 35 重量%、中和率 71.3 モル% が得られた。さらに、この単量体水溶液に 3 重量% の過硫酸ナトリウム水溶液 9.6 g を加え、数秒攪拌した後すぐに、ホットプレート (NEO

HOTPLATE H1-1000 (株) 井内盛栄堂製) により表面温度を 100℃まで加熱された、内面にテフロン (登録商標) を貼り付けた底面 250×250 mm のステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。

単量体水溶液がバットに注がれて間もなく重合は開始した。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後、底面よりもやや大きなサイズにまで収縮した。この膨張収縮は約 1 分以内に終了し、3 分間重合容器中に保持した後、含水重合体を取り出した。

この細分化された含水重合体を 50 メッシュの金網上に広げ、180℃で 40 min 間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 600 μm の JIS 標準篩で分級することにより、重量平均粒子径 321 μm 、対数標準偏差 (σ) 0.36 の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の GV は 32.6 g/g、ゲル層膨潤圧は 44.2 kdyne/cm² であった。その他の諸物性を表 1、2 に示した。

(実施例 6-1)

実施例 6 で得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1, 4-ブタンジオール 0.3 重量部、プロピレングリコール 0.6 重量部、純水 3 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 190℃で 30 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (6-1) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 6-2)

実施例 6 で得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1, 4-ブタンジオール 0.3 重量部、

プロピレングリコール 0.6 重量部、純水 3 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 190℃で 35 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (6-2) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 7)

断熱材である発泡スチロールで覆われた、内径 80 mm、容量 1 リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸 192.2 g、ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 523) 3.49 g、およびジエチレントリアミン 5 酢酸・5 ナトリウム 0.01 g、さらに亜りん酸水素二ナトリウム・五水和物 0.35 g を混合した溶液 (A) と、48.5 重量% NaOH 水溶液 156.8 g と 40℃に加熱したイオン交換水 238.3 g を混合した溶液 (B) を、マグネチックスターラーで攪拌しながら (A) に (B) を開放系で一気に加え混合した。中和熱と溶解熱で液温が約 100℃まで上昇した単量体水溶液 (単量体濃度 39 重量%、中和率 71.3 モル% が得られた。さらに、この単量体水溶液に 3 重量% の過硫酸ナトリウム水溶液 8.9 g を加え、数秒攪拌した後すぐに、ホットプレート (NEO HOTPLATE H1-1000 (株) 井内盛栄堂製) により表面温度を 100℃まで加熱された、内面にテフロン (登録商標) を貼り付けた底面 250×250 mm のステンレス製バット型容器中に開放系で注いだ。

単量体水溶液がバットに注がれて間もなく重合は開始した。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後、底面よりもやや大きなサイズにまで収縮した。この膨張収縮は約 1 分以内に終了し、3 分間重合容器中に保持した後、含水重合体を取り出した。

この細分化された含水重合体を 50 メッシュの金網上に広げ、180℃で 40 min 間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き 600 μm の JIS 標準篩で分級することにより、重量平均粒子径 325 μm 、対数標準偏差 (σ) 0.35 の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の GV は 30.6 g/g、ゲル層膨潤圧は 40.8 kdyne/cm² であった。その他の諸物性を表 1、2 に示した。

(実施例 7-1)

実施例 7 で得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1, 4-ブタンジオール 0.3 重量部、プロピレングリコール 0.6 重量部、純水 3 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 190℃で 35 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (7-1) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 7-2)

実施例 7 で得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1, 4-ブタンジオール 0.3 重量部、プロピレングリコール 1 重量部、純水 3 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 190℃で 40 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (7-2) の諸物性を表 1 に示した。

(実施例 8)

実施例 3 に記載の方法においてポリエチレングリコールジアクリレートを 0.05 モル% に変更した以外は同様の操作を行い、重量平均粒子径 323 μm 、対数標準偏差 (σ) 0.37 の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の GV は 43.5 g/g、ゲル層膨潤圧は 35.1 kdyne/cm² であった。その他の諸物性を表 1、2 に示した。

得られた吸水性樹脂 100 重量部に 1, 4-ブタンジオール 0.5 重量部、プロピレングリコール 0.5 重量部、純水 4 重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を 200℃で 35 分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き 600 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた吸水剤 (8) の諸物性を表 1 に示した。

(b) 液透過性向上剤の添加

(実施例 9)

実施例 1 で得られた吸水剤 (1) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 10)

実施例 2-1 で得られた吸水剤 (2-1) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 11)

実施例 2-2 で得られた吸水剤 (2-2) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 12)

実施例 2-2 で得られた吸水剤 (2) 100 重量部に、硫酸アルミニウム 14~18 水合物 (和光純薬より入手) 1.0 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 13)

実施例 3 で得られた吸水剤 (3) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 14)

実施例 4 で得られた吸水剤 (4) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 15)

実施例 5 で得られた吸水剤 (5) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 16)

実施例 6-1 で得られた吸水剤 (6-1) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 17)

実施例 6-2 で得られた吸水剤 (6-2) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 18)

実施例 7-1 で得られた吸水剤 (7-1) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 19)

実施例 7-2 で得られた吸水剤 (7-2) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(実施例 20)

実施例 8 で得られた吸水剤 (8) 100 重量部に、Reolosil QS-20 (親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA 社製) 0.3 重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた吸水剤の諸物性を表 3 に示した。

(a) 重合および表面処理

(比較例 1)

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニードーに蓋を付けて形成した反応器中で、71.3モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5438g(単量体濃度39重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート11.7g(0.10モル%)を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。続いて、反応液に10重量%過硫酸ナトリウム水溶液29.34gおよび0.1重量%L-アスコルビン酸水溶液24.45gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして生成したゲルを粉碎しながら、20~95℃で重合を行い、重合が開始して30分後に含水重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状架橋重合体(1)は、その系が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を50メッシュ(目開き300 μ m)の金網上に広げ、175℃で50分間熱風乾燥し、乾燥物をロールミルを用いて粉碎した。次いで粉碎物を目開き850 μ mのJIS標準篩で分級し、大部分が150~850 μ mの粒子径を持ち、重量平均粒子径325 μ m、対数標準偏差(σ)0.35の不定形破碎状の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂のGVは31.3g/g、ゲル層膨潤圧は33 kdyne/cm²であった。その他の諸物性を表1、2に示した。

得られた吸水性樹脂100重量部に1,4-ブタンジオール0.3重量部、プロピレングリコール0.6重量部、純水3重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を195℃で30分間加熱処理した。さらにその粒子を目開き600 μ mのJIS標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋処理された吸水性樹脂を得た。得られた比較吸水剤(1)の諸物性を表3に示す。

(比較例2)

実施例1の重合条件において得られた吸水性樹脂の重量平均粒子径が278 μ m、対数標準偏差(σ)0.49である以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子を得た(850 μ m未満で106 μ m以上の粒子が全体の93.8重量%)。得られた吸水性樹脂のGVは34.0g/g、ゲル層膨潤圧は37.6 kdyne/cm²であった。その他の諸物性を表1、2に示した。

得られた吸水性樹脂100重量部に1,4-ブタンジオール0.3重量部、プロピレングリコール0.6重量部、純水3重量部の混合液からなる表面処理剤を混合した後、混合物を195℃で30分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き600 μ mのJIS標準篩を通過するまで解砕し、表面が架橋された吸水性樹脂を得た。得られた比較吸水剤(2)の諸物性を表1に示す。

(b) 液透過性向上剤の添加

(比較例3)

比較例1で得られた比較吸水剤(1)100重量部に、Reolosil QS-20(親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA社製)0.3重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた比較吸水剤の諸物性を表3に示した。

(比較例4)

比較例1で得られた比較吸水剤(1)100重量部に対して硫酸アルミニウム14~18水和物(和光純薬より入手)1重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた比較吸水剤の諸物性を表3に示した。

(比較例5)

比較例2で得られた比較吸水剤(2)100重量部に、Reolosil QS-20(親水性アモルファスシリカ、TOKUYAMA社製)0.3重量部を均一に混合し、吸水剤を得た。得られた比較吸水剤の諸物性を表3に示した。

【表1】

	重合条件		吸水性樹脂の物性			表面架橋後の吸水剤の物性			
	ピーク温度 [°C]	濃縮比	GV [g/g]	ゲル層膨潤圧(B) [kdyne/cm ²]	D50 [μm]	σ _z	GV [g/g]	AAP [g/g]	SFC(A) [10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s·g ⁻¹]
実施例1	108	1.32	34	37.6	323	0.36	26	24.5	81
実施例2	109	1.30	30.2	41.4	328	0.36	-	-	-
実施例2-1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	27.2	24.6	46
実施例2-2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	26.3	24.4	57
実施例3	110	1.32	31.4	40.1	325	0.35	26.1	24.1	65
実施例4	112	1.36	32.4	35.2	312	0.40	26.2	25.1	58
実施例5	109	1.32	34	35.7	327	0.34	26.1	23.8	70
実施例6	109	1.30	32.6	44.2	321	0.36	-	-	-
実施例6-1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	27.4	24.8	52
実施例6-2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	26.5	24.8	68
実施例7	111	1.31	30.6	42.8	325	0.35	-	-	-
実施例7-1	↑	↑	↑	↑	↑	↑	27.3	24.2	43
実施例7-2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	26.7	24.7	52
実施例8	110	1.31	43.5	35.1	323	0.37	35.1	26.9	3
比較例1	91	1.03	31.3	33.0	325	0.35	26.2	24.2	72
比較例2	108	1.32	34	37.6	278	0.49	25.8	23.7	38

【表2】

	850 μm 以上	850 μm ~710 μm	710 μm ~600 μm	600 μm ~500 μm	500 μm ~425 μm	425 μm ~300 μm	300 μm ~212 μm	212 μm ~150 μm	150 μm ~106 μm	106 μm ~45 μm	45 μm 未満
実施例1	0	0	0	2.7	19.1	36.3	26.6	12.6	1.8	0.8	0.1
実施例2	0	0	0	2.9	20.2	36.7	25.4	11.8	2.1	0.8	0.1
実施例3	0	0	0.1	2.8	19.2	36.8	26.4	12.1	1.8	0.7	0.1
実施例4	0	0	0	2	17.2	35.2	24.9	15.3	3.4	1.8	0.2
実施例5	0	0	0.1	3.1	19.6	37.2	26.8	11.2	1.4	0.5	0.1
実施例6	0	0	0	2.1	17.8	38.3	25.7	12.4	2.4	1.2	0.1
実施例7	0	0	0.1	2.8	19.2	36.8	26.4	12.1	1.8	0.7	0.1
実施例8	0	0	0	2.8	19.4	35.8	26.1	12.3	2.6	0.9	0.1
比較例1	0	0	0.1	2.8	19.2	36.8	26.4	12.1	1.8	0.7	0.1
比較例2	0	0	0	2.7	18.3	23	26.3	17.1	6.4	5.4	0.8

【表3】

	使用吸水剤	使用液透過性向上剤	GV [g/g]	SFC(B) [$10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]	AAP [g/g]	SFC(B) - SFC(A) [$10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]	IRS
実施例9	吸水剤(1)	Reosil QS-20	26	192	22.1	101	4.57
実施例10	吸水剤(2-1)	Reosil QS-20	27.2	175	22.8	129	9.35
実施例11	吸水剤(2-2)	Reosil QS-20	25.8	210	22.2	153	8.95
実施例12	吸水剤(2-2)	硫酸7/ミニウム14~18水和物	26.5	198	24.3	141	3.53
実施例13	吸水剤(3)	Reosil QS-20	26	183	22.4	118	5.54
実施例14	吸水剤(4)	Reosil QS-20	26.2	154	23	96	6.05
実施例15	吸水剤(5)	Reosil QS-20	26.1	192	22.2	122	5.81
実施例16	吸水剤(6-1)	Reosil QS-20	27.1	174	23.9	122	7.82
実施例17	吸水剤(6-2)	Reosil QS-20	26.3	200	23.6	132	6.47
実施例18	吸水剤(7-1)	Reosil QS-20	27.2	163	23.3	120	9.30
実施例19	吸水剤(7-2)	Reosil QS-20	26.7	170	23	122	7.82
実施例20	吸水剤(8)	Reosil QS-20	34.8	12	23.6	9	10.0
比較例3	比較吸水剤(1)	Reosil QS-20	26	146	21.8	74	3.43
比較例4	比較吸水剤(1)	硫酸7/ミニウム14~18水和物	25.9	147	22.2	75	1.04
比較例5	比較吸水剤(2)	Reosil QS-20	25.6	70	21.1	32	2.81

【表 4】

架橋剤量 [mol%]	GV [g/g]	ゲル層膨潤圧(A) [kdyne/cm ²]
0.20	26.4	58.0
0.07	35.0	34.0
0.065	36.4	39.1
0.045	42.3	28.0
0.035	47.1	22.0
0.02	55.7	14.0

(実施例 1～8、比較例 1)

本発明の実施例 1～8 によって得られた吸水性樹脂は、すべて本発明におけるゲル層膨潤圧 (B) の値が 35.0 kdyne/cm² 以上であり、膨潤状態での高いゲル安定性を有している。比較例 1 では、この範囲を満たさない。

(実施例 9～20、比較例 3～5)

本発明の実施例 9～20 によって得られた吸水剤は液透過性向上剤の添加による、液透過性の改善効果が大きく、使用した液透過性向上剤 1 重量%当たりの SFC 増加倍率は全て 3.5 倍以上であり、所望の透過性を有する吸水剤を製造する場合には、液透過性向上剤量を低減することが可能となる。比較例 3～5 によって得られた比較吸水剤においては、液透過性 (SFC) および使用した液透過性向上剤 1 重量%当たりの SFC 増加倍率に優れていない。

(実施例 9、比較例 5)

本発明において高い透過性を得るためには特定の粒度分布 (850 μm 未満で 106 μm 以上の粒子が全体の 95 重量%以上、粒度分布の対数標準偏差 (σ_t) が 0.25～0.45) であることが重要である。重量平均粒子径や対数標準偏差が適当でない比較例 5 の比較吸水剤では、優れた液透過性は得られない。

(実施例 9、実施例 20)

本発明において高い透過性を得るためには、表面架橋される前の吸水性樹脂における無加圧下吸水倍率 (GV) が高すぎると使用架橋剤量が十分でなく、本質的なゲルの安定性が低い。また、表面架橋後の SFC も低く、液透過性向上剤を含んでも、所望の透過性を得ることができない。

【産業上の利用可能性】

【0008】

本発明の製法により得られた吸水剤は、おむつなどの吸水体に使用された場合、膨潤ゲルの安定性が高く、かつ液拡散性に優れるため、液の取り込みが早く、吸水体表層の液の残存量が少ない非常に優れた吸水体が得られる。また、本発明の製法により得られた吸水剤は、所望の液拡散性を得るために使用する無機粒子などの液透過性向上剤の使用量を低減でき、かかる吸水剤の製造およびおむつの製造ラインでの粉立ちやフィルターの詰まりなどのダスト問題を解消し、さらには消費者にとってより安全な吸収剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】 6.9 重量%塩化ナトリウム水溶液流れ誘導性の測定に用いる測定装置の概略の断面図

【図 2】 ゲル層膨潤圧 (A) の測定に用いる測定装置の概略の断面図。

【図 3】 測定した吸水性樹脂のゲル層膨潤圧 (A) と GV の関係図

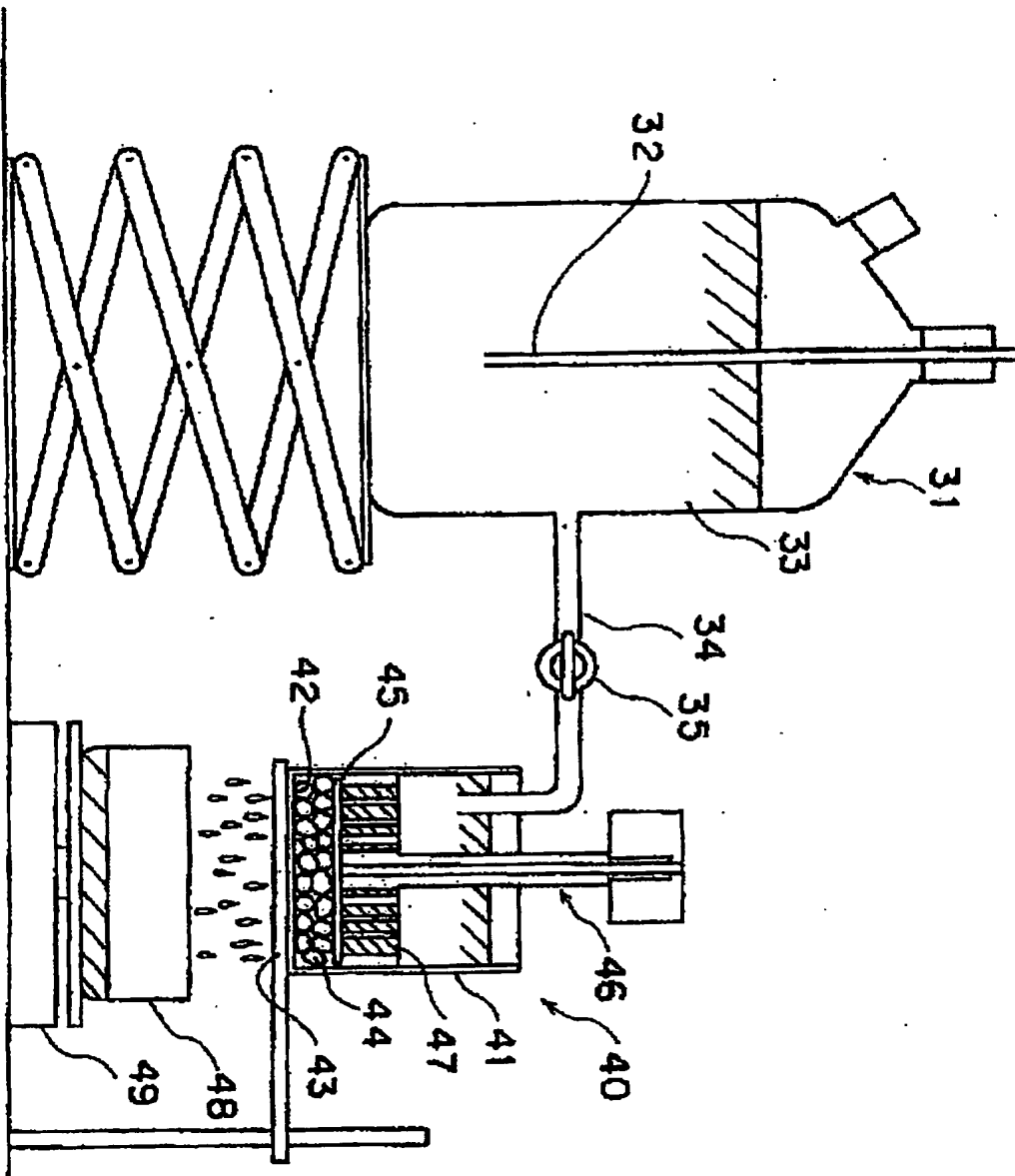
【符号の説明】

【0010】

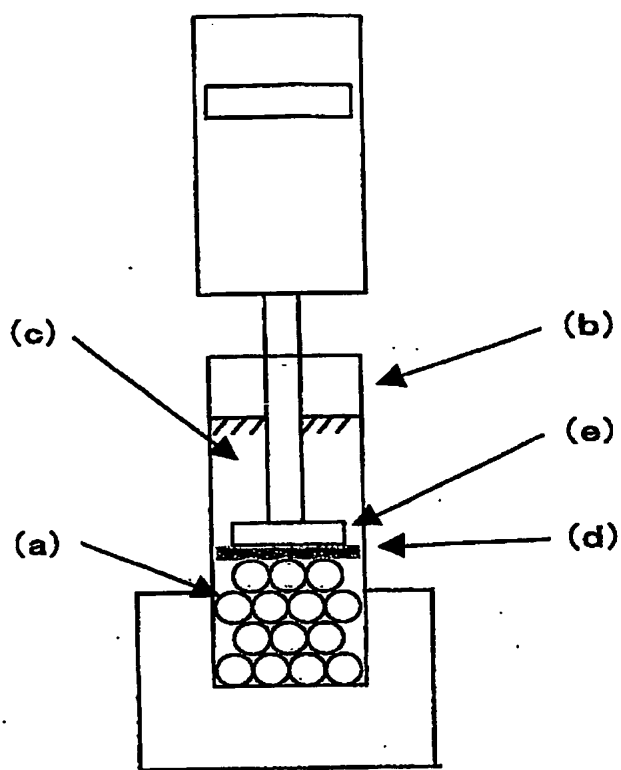
- 31 タンク
- 32 ガラス管
- 33 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液

- 34 コック付きL字管
- 35 コック
- 40 容器
- 41 セル
- 42 ステンレス製金網
- 43 ステンレス製金網
- 44 膨潤ゲル
- 45 ガラスフィルター
- 46 ピストン
- 47 ピストン中の穴
- 48 補集容器
- 49 上皿天秤
- 51 ガラス容器
- 52 分散機
- 53 上側クランプ
- 54 下側クランプ
- (a) 吸水性樹脂
- (b) FISHER ELECTRO-PHOTOMETER用セル
- (c) 人工尿 (1)
- (d) 落とし蓋
- (e) 荷重測定支持棒

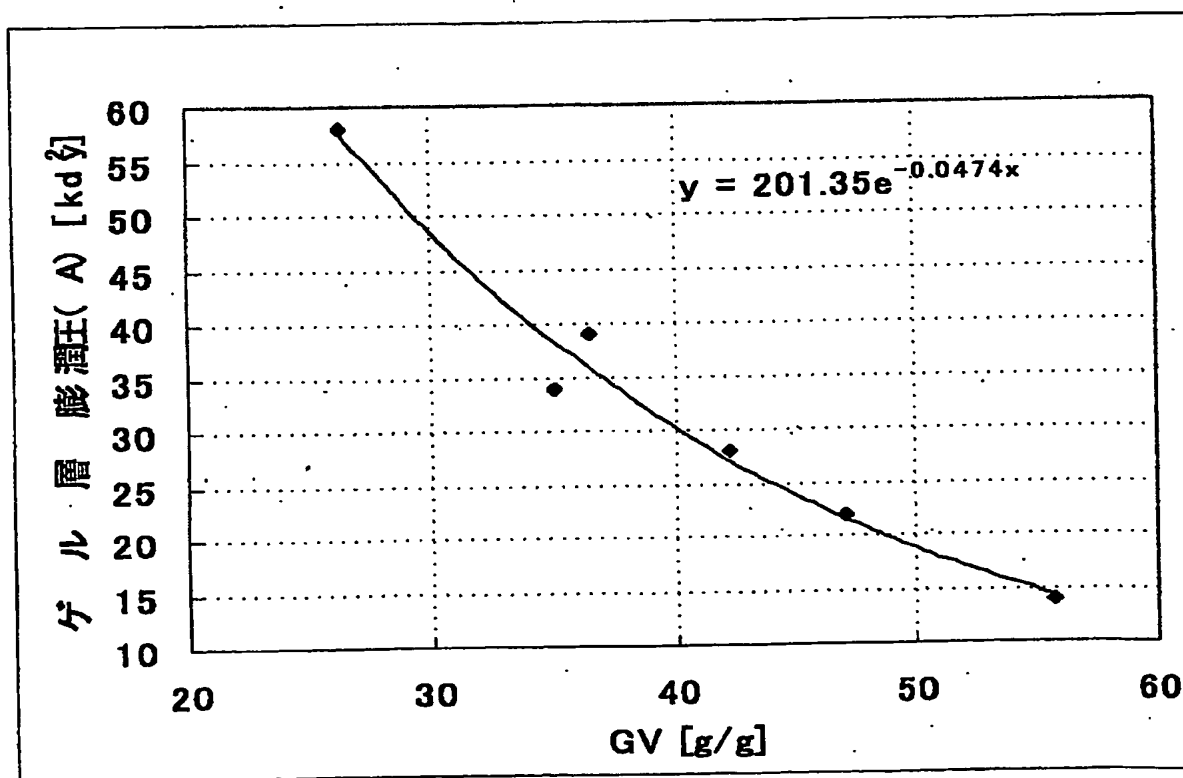
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

本発明は高い液体保持能力を有して、かつゲル強度が高い吸水性樹脂であって、通液性を向上させるために用いる液透過性向上剤の使用量を低減した、安全でかつ高い通液性を有する吸水剤を提供することを目的とする。

【解決手段】

特定の重合方法により得られた高度に架橋されてかつ、保持容量が高く、ゲル層膨潤圧が 35.0 kdyne/cm^2 以上である吸水性樹脂を、さらに特定の粒度分布（ $850 \mu\text{m}$ 未満で $106 \mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95重量%以上、粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が $0.25 \sim 0.45$ ）に制御した後、表面架橋を行い、液透過性向上剤を混合する。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-329110
受付番号	50301556203
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月19日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 3 2 9 1 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/014015

International filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-329110
Filing date: 19 September 2003 (19.09.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse